



HCO  
JRW

BEST AVAILABLE COPY

PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF HIGHLY ACTIVATED  
POLYOXYALKYLENE POLYETHER POLYOLS

Background of the Invention

1. Field of the Invention

The invention concerns a process for the manufacture of highly-activated polyoxyalkylene polyether polyols having a high content of primary hydroxyl groups by initially reacting

- a) alkylene oxides or mixtures of alkylene oxides containing more than two carbon atoms and ethylene oxide with 10 an initiator compound in the presence of 0.01 to 0.25 mole of alkaline catalyst per equivalent of the initiator compound,
- b) further reacting the alkylene oxides in the presence of from 0.10 to 1.0 mole of alkaline catalyst per equivalent of initiator compound, and
- c) subsequently reacting the alkylene oxide adduct with a maximum of 30 percent of ethylene oxide based on the weight of the crude polyether polyol.

2. Description of the Prior Art

The manufacture of polyoxyalkylene polyether polyols by reacting alkylene oxides with a starter molecule containing Zerewitinoff-active hydrogen atoms in the presence of alkaline catalysts is part of the prior art. Alkali hydroxides or alcoholates are generally used as the alkaline catalysts. One obtains polyoxyalkylene polyether polyols with free hydroxyl groups, part of which have terminal alcoholate groups, as a result of the alkaline

reaction medium. For further use of the polyoxyalkylene polyether polyols, for example, in the manufacture of polyurethanes, it is necessary that the alcoholate radicals of the polymerizates are transformed into free hydroxyl groups, for instance, by neutralizing with acids or other appropriate means.

Activated polyoxyalkylene polyether polyols are normally produced by adding ethylene oxide to polyoxypropylene polyether polyols or polyoxyethylene-polyoxypropylene polyether polyols whereby oxyethylene- and oxypropylene-groups may be arranged in the mixed polymerizates either statistically or by blocks. The reactivity of the polyoxyalkylene polyether polyol is determined by the quantity of terminal oxyethylene groups in the end block [terminal block]. Thus, for instance, typical polyoxyalkylene polyether polyols for cold-cured polyurethane foams having a hydroxyl number of 35 and the structure glycerine-polyoxypropylene-polyoxyethylene polyol with a content of oxyethylene groups in the end block of 15 percent have approximately 75 percent primary hydroxyl groups and with a content of 10 percent oxyethylene groups, have approximately 64 percent primary hydroxyl groups.

The high oxyethylene group content in the polyoxyalkylene polyether polyol desired for increased reactivity can have a negative influence on the foam properties. Thus, polyurethane foams of ethylene oxide-rich polyoxyalkylene polyether polyols tend to form closed foam cells. Further,

the physical properties deteriorate in the presence of moisture since the resultant foams are too hydrophilic.

Summary of the Invention

The purpose of this invention was to increase the amount of primary hydroxyl groups in polyoxyalkylene polyether polyols, particularly those having a low content of oxyethylene groups, without simultaneously increasing the oxyethylene ether content to a degree worth mentioning.

Surprisingly, it was found that the amount of primary hydroxyl groups in the polyoxyalkylene polyether polyol can be increased considerably by increasing the concentration of alkaline catalysts during the polymerization, while maintaining the ethylene oxide content at a constant level.

Description of the Preferred Embodiment

The object of this invention is thus a process for the manufacture of polyoxyalkylene polyether polyols having a high content of primary hydroxyl groups by reacting an alkylene oxide containing more than two carbon atoms and ethylene oxide with at least one initiator compound having at least one Zerewitinoff-active hydrogen atom in the presence of alkaline catalysts wherein

a) alkylene oxides or mixtures of alkylene oxides containing more than two carbon atoms and ethylene oxide are reacted with initiator molecules employing, at the beginning of the reaction, from 0.01 to 0.25 mole of alkaline catalyst per equivalent of the initiator compound,

- b) following this and with progressing reaction, the catalyst quantity is increased with the requirement that from 0.10 to 1.0 mole of basic catalyst per equivalent of the initiator compound is present in the reaction mixture, and
- c) further reacting the alkylene oxide adduct with a maximum of 30 percent by weight of ethylene oxide based on the weight of the crude polyether polyol.

The process according to this invention has the advantage that the number of primary hydroxyl groups can be increased by approximately 10 to 25 percent compared with prior art methods without increasing the concentration of oxyethylene groups in the polyol. It is therefore possible to manufacture highly activated hydroxyl group containing polyoxyalkylene polyether polyols with a lower hydrophilic oxyethylene group content.

According to the process of this invention, alkylene oxide or mixtures of alkylene oxides containing more than two carbon atoms and ethylene oxide in the presence of 0.01 to 0.25 mole, preferably 0.10 to 0.25 mole, of alkaline catalyst per equivalent of the initiator compound at the beginning of the reaction are reacted in stage (a). If less than 0.01 mole of basic catalyst per equivalent of initiator molecule is used at the beginning of the reaction, the reaction rate is too slow because of the low catalyst concentration. Alkaline catalyst quantities at the beginning of the reaction in excess of 0.25 mole also

result in deceleration of the reaction since the alkylene oxides are barely soluble in the reaction medium.

Difficulties are also incurred when the alkylene oxides are mixed with the reaction medium. Furthermore, the concentration of olefinically unsaturated double-bonds in the resultant crude polyether polyol increases greatly.

Only with a progressing reaction (b) and an ensuing increase of the molecular weight of the adduct does the miscibility of the alkylene oxides with the reaction medium improve. In this reaction phase, which begins upon reaching a degree of conversion of approximately 20 percent of the added alkylene oxide, optionally in a mixture with ethylene oxide, the catalyst quantity can be increased incrementally or in one step so that 0.10 to 1.0 mole, preferably 0.12 to 0.3 mole of alkaline catalyst per equivalent of the initiator compound is present in the reaction mixture. It has proven to be advantageous to use 0.1 to 1.0 mole of catalyst per equivalent of the initiator compound for the hydroxyl range of 25 to 200 and 0.12 to 1.0 mole of basic catalyst for the hydroxyl number range of 20 to 24. If the amount of catalyst is increased incrementally, the reaction continues after every catalyst addition (c) until a conversion of 100 percent has been achieved. However, it is also possible to achieve a 100 percent conversion and then increase the amount of catalyst in one step.

If an increase in the primary hydroxyl group by less than approximately 12 percent is desired, it has proven to be advantageous not to increase the catalyst concentration with progressing reaction but to introduce 0.10 to 0.25 mole, particularly 0.12 to 0.18 mole of alkaline catalyst per equivalent of the initiator compound at the beginning of the polymerization.

The resultant crude alkylene oxide adduct is then further reacted in the presence of the added catalyst 10 quantity of 0.10 to 1.0 mole of alkaline catalyst per 10 reactive hydrogen with a maximum of 30 percent by weight, preferably 1 to 25 percent by weight, and most preferably, 3 to 15 percent by weight of ethylene oxide based on the weight of the crude polyoxyalkylene polyether polyol. The 30 percent by weight ethylene oxide will be distributed according to the equivalent weight of the crude polyoxy-alkylene polyether polyol. For example, a crude polyether polyol with an equivalent weight of 300 to 3000 will have a degree of ethoxylation of 2 to 20 wherein the degree of 20 ethoxylation is defined as the quotient of the number of terminal oxyethylene units divided by the functionality of the polyether polyol. It was found to be an added advantage that the amount of olefinically unsaturated double bonds in the polyether polyol remains nearly constant, that is that no further dehydrogenation occurs and/or no conversion of the propylene oxide into allyl alcohol when using the process of this invention in spite of the high concentration of basic catalyst.

In detail, the hydroxyl group containing polyoxy-alkylene polyether polyols are advantageously manufactured as follows:

The hydroxyl group containing initiator compounds are partially transformed into the corresponding alcoholates when 0.01 to 0.25 mole of at least one alkaline catalyst per equivalent hydroxyl group is employed. If amino group containing compounds are used, at least one mole of alkylene oxide is initially added to each equivalent reactive

10 hydrogen under catalyst free conditions and the resultant  
>) addition product is used as initiator compound. Depending upon the catalyst used, the resulting water or low-boiling alcohol is subsequently removed by stripping, advantageously under reduced pressure, and at temperatures of 50 to 150°C, preferably 80 to 130°C. The alkylene oxides or mixtures of alkylene oxides containing more than two carbon atoms, and ethylene oxide in a weight ratio of 100:0 to 60:40, preferably 99.5:0.5 to 80:20, in an atmosphere of an inert gas such as nitrogen, are introduced into the reaction mixture  
>) under atmospheric pressure or under increased pressure of 1.1 to 20 bars, preferably 1.1 to 7 bars, for instance, in 4 to 30 hours, preferably 6 to 10 hours.

After a conversion of approximately 20 percent, the reaction may be interrupted in order to increase the catalyst concentration should this be desired. However, the unreacted ethylene oxide and alkylene oxides containing more than two carbon atoms, must be removed for this purpose,

preferably under reduced pressure and in addition, water or low-boiling alcohols formed after the addition of the catalyst must be removed by stripping before the reaction can be continued. Increasing the amount of catalyst stepwise, this process can be repeated several times, for instance, 2 to 10 times. For economic reasons, it has however proven to be advantageous to complete the alkylene oxide addition to a conversion of approximately 100 percent before the catalyst concentration is increased.

10 In accordance with this process variation, the  
>) mixture of ethylene oxide and alkylene oxide containing more than two carbon atoms is also removed by stripping at temperatures of 100 to 150°C and under reduced pressure. After completion of the condensation reaction, the catalyst quantity is increased in one step. The resultant crude polyether polyol is partially or completely transformed into the alcoholate, and is further reacted under the above-mentioned reaction conditions with a maximum of 30 percent by weight of ethylene oxide based on the crude polyether polyol mixture.

After removing the excess ethylene oxide by stripping, the alkali-containing polyoxyalkylene polyether polyols produced in accordance with this invention may be neutralized with inorganic acids such as sulfuric acid, hydrochloric acid or phosphoric acid; acid reacting salts such as potassium hydrogen phosphate; organic acids such as citric acid, tartaric acid and others; or ion exchangers or

preferably are purified by the use of synthetic magnesium silicate adsorbents for the removal of the alkaline catalyst.

The following should be noted concerning the raw materials and the basic catalysts used with this invention:

Suitable alkylene oxides according to this invention having 2 to 4 carbon atoms in the alkylene chain and molecular weights of 44 to 120, preferably 44 to 72, include ethylene oxide, 1,2- and 2,3-butylene oxide, styrene oxides, cyclohexene oxide, and preferably 1,2-propylene oxide. For the manufacture of the crude polyether polyols which can be used prior to the final capping with ethylene oxide, the alkylene oxides may be used individually, alternately in sequence as mixtures or as ethylene oxide-containing mixtures.

Possible initiator compounds include those with molecular weights of 17 to 8000, preferably 18 to 342, and which contain at least one Zerewitinoff-active hydrogen atom. Preferably used are di- to tetrafunctional polyamines and di- to octafunctional, preferably di- to trifunctional, polyols. These include the following: ammonium, hydrazine, aliphatic and aromatic, possibly N-mono-, N,N- and N,N'- dialkyl-substituted diamines having 1 to 4 carbon atoms in the alkyl radical such as mono- and dialkyl-substituted ethylene diamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, 1,3-propylenediamine, 1,3- or 1,4-butylenediamine, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- and 1,6-hexamethylenediamine, phenylene-

diamine, 2,4- and 2,6-toluenediamine, and 4,4'-, 2,4'- and 2,2'-diaminodiphenylmethane; monoamines such as methylamine, ethylamine, isopropylamine, butylamine, benzylamine, aniline, the toluidines and naphthylamines; alkanolamines such as ethanolamine, diethanolamine, N-methyl- and N-ethyl-diethanolamine, N-methyl- and N-ethyl-diethanolamine and triethanolamine; water, monoalcohols such as methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-octanol, dodecanol and 2-ethyl-hexanol. Preferably used are multifunctional, particularly bi- and/or trifunctional compounds such as ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, and trimethylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, 1,4-butylene glycol, 1,6-hexamethylene glycol, glycerine, trimethylol-propane, pentaerythritol, sorbitol and sucrose.

Commonly used catalysts include the alkali metal alkoxides having 1 to 4 carbon atoms in the alkyl radical such as sodium methylate, sodium and potassium ethylate, potassium isopropylate and sodium butylate, alkaline earth metal hydroxides such as calcium hydroxide and preferably alkali hydroxides such as lithium hydroxide and most preferably, sodium and potassium hydroxide.

The hydroxyl-group-containing polyoxyalkylene polyether polyols produced according to this invention have hydroxyl numbers of 20 to 200, preferably 25 to 80, and functionalities of 1 to 8, preferably 2 to 3. On the average, they have 10 to 25 percent more primary hydroxyl groups than those polyoxyalkylene polyether polyols produced according to prior art procedures.

The products are particularly well suited for the manufacture of polyurethane plastics.

The following Examples are intended to illustrate the invention. All parts are by weight unless otherwise indicated.

Examples 1-8 and Comparison Examples A-C

General Procedure

The hydroxyl group-containing polyoxyalkylene polyether polyols are produced according to a 4 stage process. The oxyalkylation, however, can be subdivided into even more reaction stages. In the case of the process variation described above, the alkylene oxides or mixtures with ethylene oxide are reacted with approximately 0.06 mole of potassium hydroxide per equivalent of reactive hydrogen 10 atom of the initiator compound at the beginning. After a conversion of 100 percent of the oxides, the catalyst concentration is increased with varying amounts of catalysts and the mixture is further reacted with ethylene oxide.

Stage 1

The initiator compound is placed in the reactor and is mixed with a 45 percent by weight aqueous potassium hydroxide solution. In order to form the alcoholate, the mixture is heated under reduced pressure to 130°C for 1.5 hours while the water is removed by stripping.

Stage 2

The propylene oxide or a mixture of propylene oxide and ethylene oxide is added at a temperature of 105°C in such quantities that a pressure maximum of 7 bars is not exceeded. After completing the alkylene oxide addition and an after reaction of 4 to 5 hours, the reaction mixture is stripped in order to remove the residual monomers.

### Stage 3

The reaction mixture is mixed with additional catalyst and is heated to 120°C under reduced pressure in order to remove the reaction water resulting from the alcoholate formation until no additional water can be removed by distillation.

### Stage 4

Analogous to the second stage, the ethylene oxide is added at 105°C and a maximum pressure of 5 bars. After the ethylene oxide has completely reacted, the reaction mixture is stripped under reduced pressure in order to remove undesirable volatiles such as water and alcohols and the catalyst is removed by filtration.

The starting components used and their quantities as well as the index figures for the resultant hydroxyl-group-containing polyoxyalkylene polyether polyols are summarized in Table 1.

Table I

Experiments	1	2	3	4	A	5	6	7	B	8	C
ing nents	Comparison Examples										
action	Conditions										
age: Starter: Glycerine	[g]	92.09	64.5	64.5	2130.13	64.5	103.3	103.3	103.3	103.3	—
Propylene glycol	[g]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45% by wt aqueous KOH	[g]	23.1	16.3	16.3	36.15	16.3	23.0	23.0	23.0	23.0	223.82
reactive H-atoms	[Mol]	0.061	0.062	0.062	0.062	0.062	0.054	0.054	0.054	0.054	26.8
age: Propylene oxide	[g]	4650	3255	2279	6975	3255	4977	2906	4977	4977	0.036
Ethylene oxide	[g]	—	—	976	—	—	—	1991	—	—	0.036
Maximum pressure	{bar}	7	6	6.5	7	6	6.5	6.0	6.5	6.0	6.0
Hydroxyl number		39	38.3	38.5	39	38.0	40.5	41.0	40.9	40.5	68.2
Hydroxyl Groups	[%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
age: 45% by wt aqueous KOH	[g]	22.4	22.5	78.54	336.6	—	19.3	67.02	393.74	—	180.5
reactive H-atoms	[Mol]	0.06	0.005	0.3	0.9	—	0.046	0.16	0.94	—	0.246
age: Ethylene oxide	[g]	516	362	775	362	775	362	810	810	577	577
Maximum pressure	{bar}	4	4.5	4.5	5.0	5.0	4.0	4.0	5.0	4.0	4.0
oxy1-group-containing oxyalkylene polyethers:											
Hydroxyl number		35.5	35.3	35.5	35.7	35.8	36	35.5	36	34.8	61.0
Hydroxyl group- urated components	[% by wt]	70	75	80	89	64	80	90	>95	76	66.4
number		0.06	0.061	0.059	0.06	0.059	0.059	0.058	0.058	0.06	50.0
content	[% by wt]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

Examples 9 to 10 and Comparison Example D

General Procedure

The hydroxyl-group-containing poloxalkylene polyether polyols are produced in accordance with a three stage process. The oxalkylation, however, can be subdivided into additional reaction stages. In the case of the process variation described, the entire amount of catalyst (up to 0.25 mole per equivalent Zerewitinoff-active hydrogen atom of the initiator compound) is added at the beginning of the 10 reaction. After 100 percent conversion of the initial oxide ) charge, the ethylene oxide is added and reacted without additional catalyst being added.

Stage 1

Glycerine is placed in the reactor as the initiator compound and is mixed with the entire quantity of an aqueous potassium hydroxide solution. In order to remove the water resulting from the formation of alcoholate, the mixture is heated under reduced pressure to 130°C for 2 hours. If a poloxalkylene polyether polyol with a low ) functionality is desired, the resultant water is allowed to remain in the reaction mixture.

Stage 2

The propylene oxide or a mixture of propylene and ethylene oxide is added at a temperature of 105°C and a maximum pressure of 7 bars. After completing the addition of alkylene oxide and a reaction time of approximately 1.5 to 2 hours, the reaction mixture is stripped in order to remove the residual monomer.

### Stage 3

At a temperature of 105°C and a maximum pressure of 5 bars, the ethylene oxide is metered into the vessel. After the reaction is complete, any trace of the unreacted ethylene oxide is removed by stripping under reduced pressure and the reaction mixture is neutralized and purified by filtration with an adsorbent.

The starting components used and their quantities, as well as the index figures of the resultant hydroxyl-  
10 group-containing polyoxyalkylene polyether polyols are  
summarized in Table 2.

Table 2

Starting Components	Reaction Conditions	Examples	Comparison	Example	9	10	D
1. Stage: Initiator: glycerine	[g]	92.09	103.3	92.09			
45% by weight aqueous KOH	[g]	43.4	83.9	23			
KOH/reactive H-atoms	[Mol]	0.11	0.2	0.06			
2. Stage: Propylene oxide	[g]	4445	4977	4445			
Maximum pressure	[bar]	7	6.5	7			
10 Hydroxyl number		40.3	42	40.5			
) Primary hydroxyl groups	[%]	0	0	0			
3. Stage: Ethylene Oxide	[g]	723	810	723			
Maximum pressure	[bar]	4	3.5	5			
Hydroxyl-group-containing Polyoxyalkylene polyether Polyol							
Hydroxyl number		35.9	37	35.6			
Primary hydroxyl groups	[%]	80	84	73			
Unsaturated components	[% by wt]	0.063	0.066	0.057			
Acid number		0.01	0.01	0.01			
) Water content	[% by wt]	0.01	0.01	0.01			

Examples 11 to 12 and Comparison Example E

General Procedure

The hydroxyl-group-containing polyoxyalkylene polyether polyols are produced in accordance with a multi-stage process. Among other things, the number of stages depends upon the number of partial quantities into which the catalyst as divided is incorporated in the reaction

mixture. Advantageously, the last catalyst is added immediately prior to the final reaction with ethylene oxide, that is, after 100 percent conversion of the alkylene oxides or mixtures of alkylene oxides containing more than two carbon atoms and ethylene oxide.

The alcoholate in the first stage is prepared analogously with the procedure put forth in Examples 1-8. After every addition of catalyst, the water is removed under reduced pressure at 130°C in 2 hours.

10 The starting components used and their quantities,  
) as well as the index figures of the resultant polyoxy-alkylene polyether polyols are summarized in Table 3.

Table 3

Starting Components	Reaction Conditions	Examples	Comparison	11	12	E
1. Stage: Starter: Propylene glycol		[g]	76.1	76.1	76.1	
45% by wt aqueous KOH		[g]	17.4	17.4	17.4	
KOH/reactive H-atoms		[Mol]	0.07	0.07	0.07	
2. Stage: Propylene oxide		[g]	1195	1195	1195	
Hydroxyl number			102	101	103	
3. Stage: 45% by wt aqueous KOH	[g]		20.7	10.35	--	
KOH/reactive H-atoms	[Mol]		0.083	0.041	--	
4. Stage: propylene oxide		[g]	1195	600	1195	
ethylene oxide		[g]	--	595	--	
hydroxyl number			54	52	53	
5. Stage: 45% by wt aqueous KOH	[g]		--	10.35	--	
KOH/reactive H-atoms	[Mol]		--	0.041	--	
6. Stage: Propylene oxide		[g]	1195	1195	1195	
7. Stage: 45% by wt aqueous KOH	[g]		10.35	10.35	--	
KOH/reactive H-atoms	[Mol]		0.041	0.041	--	
Hydroxyl number			36.2	34.2	35	
Primary Hydroxyl groups	[%]		0	0	0	
8. Stage: Ethylene oxide	[g]		920	920	920	
Maximum pressure	[bar]		4.5	4.0	5.0	
Hydroxyl-group-containing Polyoxyalkylene polyether polyol						
Hydroxyl number			28.5	27.5	28	
Primary Hydroxyl groups	[%]		>95	>95	81	
Iodine Number			1.55	1.51	1.35	
Unsaturated components	[% by wt]		0.055	0.050	0.057	
Acid number			0.01	0.01	0.01	
Water content	[% by wt]		0.03	0.02	0.02	

Example 13 and Comparison Example F

The following products were produced employing the procedures of Examples 1 to 8. The starting components used and their quantities, as well as the index figures of the resultant polyoxyalkylene polyether polyols are summarized in Table 4.

Table 4

		<u>Example</u>	<u>Comparison Example</u>
	Stage 1 Starter:		
10	Propylene glycol [g]	76.09	76.09
)	45% by weight aqueous KOH [g]	9.5	9.5
)	KOH/reactive H-atoms [mol]	0.038	0.038
	Stage 2 propylene oxide [g]	1690	1690
	maximum pressure [bar]	5.4	5.5
	hydroxyl number	63	64
	Stage 3 45% by weight aqueous KOH [g]	63.3	--
	KOH/reactive H-atoms [mol]	0.25	--
	Stage 4 Ethylene oxide [g]	370	371
	maximum pressure [bar]	4.0	3.8
	Polyoxyalkylene polyether polyols:		
	hydroxyl number	52	52.5
	Primary Hydroxyl group [%]	87	70
	Unsaturated components [% by weight]	0.02	0.02
2)	Acid number	<0.01	<0.01
	Water content [% by weight]	0.021	0.03

The embodiments of the invention in which an exclusive property or privilege is claimed are defined as follows:

1. In a process for the manufacture of polyoxy-alkylene polyether polyols by the reaction of alkylene oxide or mixtures thereof with initiator compounds in the presence of alkaline catalysts, the improvement comprises

- 5 a) initially reacting the alkylene oxides in the presence of from 0.01 to 0.25 mole of said catalyst per equivalent of said initiator compound,
- 0 b) further reacting the alkylene oxide in the presence of from 0.10 to 1.0 mole of said catalyst per equivalent of said initiator compound, and
- 5 c) further reacting the alkylene oxide adduct with ethylene oxide at a maximum concentration of 30 weight percent based on the weight of the crude polyol.

2. The process of claim 1 wherein

- 5 a) alkylene oxides or mixtures of alkylene oxides containing more than two carbon atoms and ethylene oxide are reacted to a conversion degree of approximately 22 to 100 percent in the presence of 0.01 to 0.25 mole of basic catalyst per equivalent Zerewitinoff active hydrogen of the initiator compound at the beginning of the reaction

.0

b) the amount of catalyst is increased with the requirement that 0.10 to 1 mole of basic catalyst are present in the reaction mixture pre equivalent of Zerewitinoff active hydrogen atom of the initiator compound, and

.5

c) the resultant crude polyether polyol is further reacted with a maximum of 30 percent by weight of ethylene oxide based on the weight of the crude polyether polyol.

3. The process of claim 1 wherein alkylene oxides

) or mixtures of alkylene oxides containing more than two carbon atoms and ethylene oxide are reacted with 0.10 to 0.25 mole of basic catalyst per equivalent Zerewitinoff active hydrogen of the initiator molecule and without adding to the amount of catalyst that the resultant crude polyether polyol is further reacted with a maximum of 30 percent by weight of ethylene oxide based on the weight of the crude polyether polyol.

4. The process of claim 1 wherein the amount of catalyst is increased in several stages, or one step, after a reaction of approximately 20 percent of the alkylene oxide and the resultant crude polyether polyol is further reacted with a maximum of 30 percent by weight of ethylene oxide based on the weight of the crude polyether polyol.

5. The process of claim 1 wherein the reaction is continued until about 95 to 100 percent of the alkylene oxides have reacted, the unreacted alkylene oxides or

5        mixtures of alkylene oxides containing more than two carbon atoms and ethylene oxide are stripped off,

      the amount of catalyst is thereafter increased in one step with the requirement that 0.10 to 1 mole of basic catalyst are present per equivalent of the initiator compound, and

10        the resultant crude polyether polyol is further reacted with a maximum of 30 percent by weight of ethylene oxide based on the weight of the crude polyether polyol.

6.        The process of claim 1 wherein the adduct of step (b) is further reacted with 3 to 15 percent by weight of ethylene oxide relative to the weight of the crude polyether polyol.

7.        The process of claim 1 wherein the initiator compound contains from 2 to 8 Zerewitinoff active hydrogen atoms.

8.        The process of claim 1 wherein alkali hydroxides are used as the alkaline catalysts.

9.        The process of claim 8 wherein sodium or potassium hydroxide is used as the alkali hydroxides.

10.       The process of claim 1 wherein 1,2-propylene oxide is used as the alkylene oxide.

11.       The product of claim 1.

12.       The product of claim 2.

13.       The product of claim 3.

14.       The product of claim 4.

15.       The product of claim 5.

16. The product of claim 6.
17. The product of claim 7.
18. The product of claim 8.
19. The product of claim 9.
20. The product of claim 10.



PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF HIGHLY ACTIVATED  
POXYALKYLENE POLYETHER POLYOLS

Abstract of the Invention

Polyoxyalkylene polyether polyols are prepared by reacting alkylene oxides with initiator compounds in the presence of 0.01 to 0.25 mole of alkaline catalyst, increasing the concentration of alkaline catalyst from 0.10 mole to 1.0 mole and finally reacting with a maximum of 30 percent ethylene oxide.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑯

⑯ Veröffentlichungsnummer:

0 047 371  
A1

⑯

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 81105380.0

⑯ Int. Cl.: C 08 G 65/26, C 08 G 18/48

⑯ Anmeldetag: 10.07.81

⑯ Priorität: 14.08.80 DE 3030737

⑯ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,  
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 17.03.82  
Patentblatt 82/11

⑯ Erfinder: Denni, Raymond, Dr., Erlenweg 19,  
D-6706 Wachenheim (DE)  
Erfinder: Marx, Matthias, Dr., Seebacher Strasse 49,  
D-6702 Bad Duerkheim (DE)  
Erfinder: Straehle, Wolfgang, Dr., Hirschgasse 20,  
D-6900 Heidelberg (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑯ Verfahren zur Herstellung von hochaktivierte, hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethern.

⑯ Hochaktivierte Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen werden hergestellt durch Polymerisation von

- gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid an ein Startermolekül mit reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von 0,01 bis 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom zu Beginn der Reaktion,
- gegebenenfalls Erhöhung der Katalysatormenge mit fortschreitender Polymerisation mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls 0,10 bis 1,0 Mol basischer Katalysator im Reaktionsgemisch vorliegen,
- gegebenenfalls zu Ende führen der Polymerisation und Nachpolymerisieren des erhaltenen rohen Polyetherols mit maximal 30% Ethylenoxid, bezogen auf das Polyetherolgewicht.

Die Produkte eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polyurethanskunststoffen.

EP 0 047 371 A1

Verfahren zur Herstellung von hochaktivierten, hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethern

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochaktivierten Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethern mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen durch Polymerisation von

5 a) gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid an ein Startermolekül mit reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von 0,01 bis 10 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom zu Beginn der Reaktion,

15 b) gegebenenfalls Erhöhung der Katalysatormenge mit fortschreitender Polymerisation mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls 0,10 bis 1,0 Mol basischer Katalysator im Reaktionsgemisch vorliegen

20 c) gegebenenfalls zu Ende führen der Polymerisation und d) Nachpolymerisieren des erhaltenen rohen Polyetherols mit maximal 30 % Ethylenoxid, bezogen auf das Polyetherolgewicht.

Die Herstellung von Polyoxyalkylenethern durch Polymerisation von Alkylenoxiden, die sich an ein Startermolekül mit Zerewitinoff aktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von basischen Katalysatoren addieren, ist bekannt. Als basische Katalysatoren werden üblicherweise Alkalihydroxide oder Alkoholate verwendet, die für Polyoxyalkylenether mit Hydroxylzahlen bis 28 in Mengen bis maximal 25 0,06 Mol pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls eingesetzt werden. Man erhält Polyoxyalkylenether mit freien Hydroxylgruppen, von denen 30 ein Teil aufgrund des basischen Reaktionsmediums endständig ist.

35 M/K1

dige Alkoholatgruppen trägt. Für die weitere Verwendung der Polyoxyalkylenether, z.B. zum Herstellen von Polyurethanen, ist es notwenig, die Alkoholatreste der Polymerisate, beispielsweise durch Neutralisation mit 5 Säuren, in freie Hydroxylgruppen überzuführen.

Aktivierte Polyoxyalkylenether werden üblicherweise durch Anlagerung von Ethylenoxid an Polyoxypropylenether oder Polyoxyethylen-polyoxypropylenether hergestellt, wobei die 10 Oxyethylen- und Oxypropylengruppen in den Mischpolymerisaten statistisch oder blockweise angeordnet sein können. Hierbei wird die Reaktivität des Polyoxyalkylenethers durch die Menge an polymerisiertem Ethylenoxid im Endblock bestimmt. So besitzen beispielsweise typische Polyoxyalkylenether für Polyurethan-Kaltformschaumstoffe mit einer 15 Hydroxylzahl von 35 und der Struktur Glycerin-polyoxypropylen-polyoxyethylen mit einem Gehalt an Ethylenethergruppen im Endblock von 15 % ungefähr 75 % primäre Hydroxylgruppen und mit einem Gehalt von 10 % ungefähr 64 % primäre Hydroxylgruppen. 20

Ein wegen der Reaktivität notwendiger hoher Gehalt an Oxyethylengruppen im Polyoxyalkylenether kann die Schaumstoffeigenschaften störend beeinflussen. So neigen Polyurethanschaumstoffe aus Ethylenoxid reichen Polyoxyalkylenethern 25 zur Bildung von geschlossenen Schaumzellen. Ferner verschlechtert sich das mechanische Eigenschaftsniveau in Gegenwart von Feuchtigkeit, da die Schaumstoffe zu hydrophil sind.

30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin in Polyoxyalkylenethern, insbesondere solchen mit einem geringen Gehalt an Oxyethylengruppen, den Anteil an primären Hydroxylgruppen zu erhöhen ohne gleichzeitig den 35 Oxyethylenethergehalt nennenswert zu verändern.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich durch eine Erhöhung der Konzentration an basischen Katalysatoren bei der Polymerisation bei gleichem Ethylenoxidgehalt der Anteil an primären Hydroxylgruppen im Polyoxyalkylenether

5 beträchtlich erhöhen läßt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethern mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen durch Polymerisation von gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid an mindestens ein Startermolekül mit mindestens einem Zerewitinoff aktiven Wasserstoffatom in Gegenwart von basischen Katalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist,

15 daß man

- a) gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid mit zu Beginn der Reaktion 0,01 bis 20 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls polymerisiert,
- b) danach mit fortschreitender Polymerisation die Katalysatormenge gegebenenfalls erhöht mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls 0,10 bis 1,0 Mol basischer Katalysator im Reaktionsgemisch vorliegen,
- c) gegebenenfalls zu Ende polymerisiert und
- d) das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß bei gleichem Gehalt an Oxyethylengruppen im Polymerisat im Vergleich zu üblichen Verfahren die Zahl an primären Hydroxygruppen um ungefähr 10 bis 25 % erhöht werden kann.

Es ist daher möglich hochaktivierte, hydroxylgruppenhaltige Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether mit kleinen Gehalten an hydrophilen Oxyethylengruppen herzustellen.

5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in der Stufe (a) gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid in Gegenwart von zu Beginn der Reaktion 0,01 bis 0,25 Mol, vorzugsweise 0,10 bis 0,25 Mol basischem 10 Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls polymerisiert. Verwendet man zu Beginn der Polymerisation weniger als 0,01 Mol basischen Katalysator pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls, so verläuft die Reaktion aufgrund 15 der geringen Katalysatorkonzentration zu langsam. Mengen von mehr als 0,25 Mol an basischem Katalysator pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom bei Reaktionsbeginn führen ebenfalls zu einer Verlangsamung der Polymerisation, da die Alkylenoxide im Reaktionsmedium kaum mehr löslich 20 sind. Schwierigkeiten ergeben sich außerdem beim Mischen der Alkylenoxide mit dem Reaktionsmedium. Ferner steigt der Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen im erhaltenen rohen Polyetherol sehr stark an.

25 Erst mit fortschreitender Polymerisation (b) und damit verbundener Erhöhung des Molekulargewichts der Polymerisate verbessert sich die Mischbarkeit der Alkylenoxide mit dem Reaktionsmedium. In dieser Reaktionsphase, die nach einem Umsatz von ungefähr 20 % der zugeführten gegebenenfalls 30 substituierten Alkylenoxide, gegebenenfalls im Gemisch mit Ethylenoxid, beginnt kann die Katalysatormenge stufenweise oder in einem Schritt erhöht werden, so daß 0,10 bis 1,0 Mol, vorzugsweise 0,12 bis 0,3 Mol basischer Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom 35 des Startermoleküls im Reaktionsgemisch vorliegen. Hierbei

hat es sich als vorteilhaft erwiesen, pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls für den Hydroxylzahlbereich 200 bis 25 0,1 bis 1 Mol und für den Hydroxylzahlbereich 24 bis 20 0,12 bis 1,0 Mol 5 basischen Katalysator einzusetzen. Erfolgt die Erhöhung der Katalysatormenge stufenweise, so wird nach jeder Katalysatorzugabe weiter polymerisiert (c), solange bis ein Umsatz von 100 % erreicht ist. Es ist jedoch auch möglich bis zu einem 100-prozentigen Umsatz zu polymerisieren und dann die Katalysatormenge in einem Schritt zu 10 erhöhen.

Sofern eine Erhöhung der primären Hydroxylgruppen um weniger als ungefähr 12 % gewünscht wird, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Katalysatorkonzentration mit fortschreitender Polymerisation nicht zu erhöhen, sondern bereits zu Beginn der Polymerisation 0,10 bis 0,25 Mol, insbesondere 0,12 bis 0,18 Mol basischen Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls, einzusetzen. 20

Das erhaltene rohe Polyetherol wird danach in Gegenwart der zugeführten Katalysatormenge von 0,10 bis 1,0 Mol basischem Katalysator pro reaktivem Wasserstoffatom mit maximal 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 25 Gewichtsprozent und insbesondere 3 bis 15 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert. 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid ergeben je nach Äquivalentgewicht des rohen Polyetherols, z.B. bei Äquivalentgewichten von 300 bis 3000, Ethoxilierungsgrade von 2 bis 20, wobei der Ethoxilierungsgrad definiert ist als Quotient aus der Anzahl der endständigen Oxyethyleneinheiten und der Funktionalität des hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethers.

Als zusätzlicher Vorteil zeigte sich hierbei, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren trotz der hohen Konzentration an basischen Katalysatoren der Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen im Polymerisat nahezu konstant bleibt, d.h., daß keine weitere Dehydratisierung auftritt bzw. keine Umlagerung des Propylenoxids in Allylalkohol stattfindet.

Im einzelnen werden die hydroxylgruppenhaltigen Polyoxy-alkylen-polyoxyethylenether vorteilhafterweise wie folgt hergestellt:

Die hydroxylgruppenhaltigen Startermoleküle - werden aminogruppenhaltige Verbindungen verwendet, so wird zunächst an jedes Äquivalent reaktiven Wasserstoff katalysatorfrei mindestens ein Mol Alkylenoxid addiert und das erhaltene Additionsprodukt als Startermolekül eingesetzt - werden mit 0,01 bis 0,25 Mol mindestens eines basischen Katalysators pro Äquivalent Hydroxylgruppe partiell in die entsprechenden Alkoholate übergeführt. Je nach verwendetem Katalysator wird danach gegebenenfalls gebildetes Wasser oder niedrig siedender Alkohol, zweckmäßigerweise unter vermindertem Druck, abdestilliert und bei Temperaturen von 50° bis 150°C, vorzugsweise 80° bis 130°C, die gegebenenfalls mit einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas, beispielsweise Stickstoff, verdünnten gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid im Gewichtsverhältnis von 100 : 0 bis 60 : 40, vorzugsweise von 99,5 : 0,5 bis 80 : 20 in dem Maße wie sie abreakieren, beispielsweise in 4 bis 30 Stunden, vorzugsweise 6 bis 10 Stunden bei Atmosphärendruck oder gegebenenfalls unter erhöhtem Druck bei 1,1 bis 20 bar, vorzugsweise 1,1 bis 7 bar in das Reaktionsmedium eingetragen.

Nach einem Umsatz von ungefähr 20 % kann die Polymerisation gegebenenfalls zur Erhöhung der Katalysatorkonzentration unterbrochen werden. Da hierzu jedoch zunächst die nicht umgesetzten gegebenenfalls Ethylenoxid haltigen

5 gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide vorzugsweise unter vermindertem Druck abgetrennt werden und nach der Katalysatorzugabe gebildetes Wasser oder niedrigsiedender Alkohol abdestilliert werden muß bevor die Polymerisation fortgesetzt werden kann und sich dieser Vorgang bei der

10 stufenweisen Erhöhung der Katalysatormenge mehrfach, beispielsweise 2 bis 10fach wiederholen kann, hat es sich aus ekonomischen Gründen als vorteilhaft erwiesen, so daß diese Verfahrensweise bevorzugt angewandt wird, die Polymerisation zu Ende zu führen, d.h. bis zu einem Umsatz von

15 ungefähr 100 % zu polymerisieren bevor die Katalysatorkonzentration erhöht wird.

Nach dieser Verfahrensvariante wird nach Beendigung der Polymerisation ebenfalls das überschüssige gegebenenfalls Ethylenoxid haltige gegebenenfalls substituierte Alkylenoxid bei Temperaturen von 100°C bis 150°C unter vermindertem Druck abdestilliert, in einem Schritt die Katalysatormenge erhöht, das erhaltene rohe Polyetherol partiell oder vollständig in das Alkoholat übergeführt und unter den obengenannten Reaktionsbedingungen mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Polyetherolgemisch, nachpolymerisiert.

Die erfindungsgemäß hergestellten alkalihaltigen Polyoxyal-  
30 kylen-polyoxyethylenether werden nach Abdestillation des überschüssigen Ethylenoxid mit anorganischen Säuren, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, sauer reagierenden Salzen, wie z.B. Kaliumhydrogenphosphat, organischen Säuren, wie z.B. Zitronensäure, Tartronsäure

u.a. oder Ionenaustauschern neutralisiert und nach bekannten Methoden gereinigt.

5 Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten Ausgangsstoffen und basischen Katalysatoren ist folgendes auszuführen:

10 Geeignete gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylenkette und Molekulargewichten von 44 bis 120, vorzugsweise 44 bis 72 im Sinne der Erfindung sind beispielsweise 1,2- und 2,3-Butylenoxid, gegebenenfalls an der Phenylgruppe substituierte Styroloxide, Cyclohexenoxid, und vorzugsweise 1,2-Propylenoxid. Zu der genannten Verbindungsklasse gehört auch  
15 Ethylenoxid, das jedoch in der Beschreibung stets separat davon genannt wird. Zur Herstellung der rohen, zur Nachpolymerisation verwendbaren Polyetherole können die gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide einzeln, alternierend nacheinander, als Mischungen oder als Ethylenoxid  
20 haltige Mischungen eingesetzt werden.

25 Als Startermoleküle kommen Verbindungen mit Molekulargewichten von 17 bis 8000, vorzugsweise von 18 bis 342 und mindestens einem Zerewitinoff aktiven Wasserstoffatom in Betracht. Vorzugsweise verwendet werden di- bis tetrafunktionelle Polyamine und di- bis octafunktionelle, vorzugsweise di- bis trifunktionelle Polyole. Im einzelnen seien beispielhaft genannt:

30 Ammoniak, Hydrazin, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethyleniamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propyleniamin, 1,3- bzw. 1,4-Butyleniamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und  
35 1,6-Hexamethylendiamin, Phenyleniamine, 2,4- und 2,6-Tolu-

ylendiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethane; Monoamine, wie Methylamin, Ethylamin, Isopropylamin, Butylamin, Benzylamin, Anilin, die Toluidine und Naphthylamine; Alkanolamine, wie Ethanolamin, Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Triethanolamin; Wasser, Monoalkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n-Octanol, Dodecanol und 2-Ethyl-hexanol. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- und/oder dreiwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexamethylenglykol, Glycerin, Trimethylol-propan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose.

15 Gebräuchliche Katalysatoren sind Alkalialkoxide mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie Natriummethylat, Natrium- und Kaliummethylat, Kaliumisopropylat und Natriumbutylat, Erdalkalihydroxide, wie z.B. Calciumhydroxid und vorzugsweise Alkalihydroxide, wie Lithium- und insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid.

20 Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether besitzen Hydroxylzahlen von 200 bis 20, vorzugsweise 80 bis 25 und Funktionalitäten von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3. Sie besitzen durchschnittlich 10 bis 25 % absolut mehr primäre Hydroxylgruppen als nach bekannten Verfahren erhaltene Polyalkylenether-polyole.

25 30 Die Produkte eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polyurethanskunststoffen.

Beispiele 1 bis 8 und Vergleichsbeispiele A bis C

## Allgemeine Herstellungsvorschrift:

5 Die hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylen-ether werden nach einem 4 Stufenverfahren hergestellt, wobei sich die Oxalkylierung jedoch je nach den technischen Gegebenheiten gegebenenfalls in noch mehr Reaktionsstufen unterteilen lässt. Bei der beschriebenen Verfahrensvariante werden die gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide oder Gemische mit Ethylenoxid mit zu Beginn der Reaktion ungefähr 0,06 Mol Kaliumhydroxid pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls polymerisiert. Nach einem Umsatz von 100 % wird die Katalysatorkonzentration in einem Schritt mit unterschiedlichen Katalysatormengen erhöht und mit Ethylenoxid nachpolymerisiert.

## 1. Stufe:

Das Startermolekül wird im Reaktor vorgelegt und mit einer 20 45 gewichtsprozentigen wässrigen Kaliumhydroxidlösung gemischt. Zur Bildung des Alkoholats wird die Mischung unter vermindertem Druck und Abdestillieren von Wasser 1,5 Stunden auf 130°C erwärmt.

## 25 2. Stufe:

Das Propylenoxid oder eine Mischung aus Propylenoxid und Ethylenoxid wird bei einer Temperatur von 105°C in einer solchen Menge zugeführt, daß ein Druck von maximal 7 bar nicht überschritten wird. Nach Beendigung der Alkylenoxidzugabe und einer Nachreaktion von 4 bis 5 Stunden wird die Reaktionsmischung zur Abtrennung des Restmonomeren gestript.

## 3. Stufe:

Die Reaktionsmischung wird mit zusätzlichem Katalysator  
gemischt und zur Abtrennung des bei der Alkoholatbildung  
entstehenden Reaktionswassers solange unter verminderter

5 Druck auf 120°C erwärmt bis kein Wasser mehr abdestil-  
liert.

## 4. Stufe:

Das Ethylenoxid wird analog der 2. Stufe bei 105°C und  
10 einem maximalen Druck von 5 bar zudosiert. Nach Abreaktion  
des Ethylenoxids wird die Reaktionsmischung zur Entfernung  
der Restmonomeren unter verminderter Druck gestrippt und  
nach bekannten Methoden aufgearbeitet.

15 Die verwendeten Ausgangskomponenten und deren Mengen sowie  
die Kenndaten der erhaltenen hydroxylgruppenhaltigen  
Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether sind in Tabelle 1  
zusammengefaßt.

20

25

30

35

BASF Aktiengesellschaft

- 12 -

0047371

O.Z. 0050/034606

Tabelle 1

Ausgangskomponenten	Beispiele Vergleichsbeispiele	1	2	3	4	A	5	6	7	B	8	C
Reaktionsbedingungen												
1. Stufe: Starter: Glycerin	[g]	92,09	64,5	64,5	2138,13	64,5	103,3	103,3	103,3	-	-	-
Propylenglykol	[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	223,82 223,82
45 gew.%ige wässrige KOH	[g]	23,1	16,3	16,3	36,15	16,3	23,0	23,0	23,0	26,8	26,8	-
KOH/reaktive H-Atome	[Mol]	0,061	0,062	0,062	0,062	0,062	0,054	0,054	0,054	0,036	0,036	0,036
2. Stufe: Propylenoxid	[g]	4650	3255	2279	6975	3255	4977	2986	4977	4977	5198	5198
Ethylenoxid	[g]	-	-	976	-	-	-	1991	-	-	-	-
max. Druck	[bar]	7	6	6,5	7	6	6,5	6,0	6,5	6,5	6,0	6,0
Hydroxylzahl		39	38,3	38,5	39	38,8	40,5	41,0	40,9	40,5	68,2	68,2
primäre Hydroxylgruppen	[%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3. Stufe: 45 gew.%ige wässrige KOH	[g]	22,4	22,5	78,54	336,6	-	19,3	67,02	393,74	-	180,5	-
KOH/reaktive H-Atome	[Mol]	0,06	0,085	0,3	0,9	-	0,046	0,16	0,94	-	0,246	-
4. Stufe: Ethylenoxid	[g]	516	362	362	775	362	810	810	810	810	577	577
max. Druck	[bar]	4	4,5	4,5	5,0	5,0	4,0	4,0	5,0	4,0	4,0	4,0
hydroxylgruppenhaltige Polymere												
Hydroxylzahl		35,5	35,3	35,5	35,7	35,8	36	35,5	36	34,8	61,0	61,7
primäre Hydroxylgruppen	[%]	70	75	80	89	64	80	90	>95	76	66,4	50,0
ungestättige Anteile	[Gew.%]	0,06	0,061	0,059	0,06	0,059	0,059	0,058	0,058	0,06	0,039	0,04
Säurezahl		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Wassergehalt	[Gew.%]	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03

0047371

BASF Aktiengesellschaft

- 13 -

O.Z. 0050/034606

Beispiele 9 bis 10 und Vergleichsbeispiel D

Allgemeine Herstellungsvorschrift:

5 Die hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylen-ether werden nach einem 3-Stufenverfahren hergestellt, wobei sich jedoch die Oxalkylierung je nach den technischen Gegebenenheiten gegebenenfalls in noch mehr Reaktionsstufen unterteilen lässt. Bei der beschriebenen Verfahrensvariante wird die gesamte Katalysatormenge (bis zu 10 0,25 Mol pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls) zu Beginn der Polymerisation hinzugefügt. Nach 100 %igem Umsatz wird ohne weitere Katalysatorzugabe mit Ethylenoxid nachpolymerisiert.

15 1. Stufe:  
Glycerin als Startermolekül wird im Reaktor vorgelegt und mit der gesamten Menge einer wässrigen Kaliumhydroxidlösung gemischt. Diese Mischung wird zur Entfernung des 20 bei der Alkoholatbildung entstehenden Wassers 2 Stunden unter verminderterem Druck auf 130°C erhitzt. Sofern ein Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether mit einer niedrigen Funktionalität gewünscht wird, kann das gebildete Wasser im Reaktionsgemisch verbleiben.

25 2. Stufe:  
Das Propylenoxid oder eine Mischung aus Propylen- und Ethylenoxid wird bei einer Temperatur von 105°C und einem maximalen Druck von 7 bar zugeführt. Nach Beendigung der 30 Alkylenoxidzugabe und einer Nachreaktion von ungefähr 1,5 bis 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch zur Entfernung der Restmonomeren gestript.

0047371

BASF Aktiengesellschaft

- 14 -

O.Z. 0050/034606

3. Stufe:

Das Ethylenoxid wird bei 105°C und einem maximalen Druck von 5 bar zudosiert. Nach Abreaktion wird das nicht umgesetzte Ethylenoxid unter verminderterem Druck abdestilliert und die Reaktionsmischung nach bekannten Methoden neutralisiert und gereinigt.

5 Die verwendeten Ausgangskomponenten und deren Mengen sowie die Kenndaten der erhaltenen hydroxylgruppenhaltigen  
10 Polyoxypropylen-polyoxyethylenether sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

15

20

25

30

35

0047371

BASF Aktiengesellschaft

- 15 -

O.Z. 0050/034606

Tabelle 2

5	Ausgangskomponente	Beispiele Vergleichs- beispiel Reaktionsbedingungen	9	10	D
10	1. Stufe: Starter: Glycerin	[g]	92,09	103,3	92,09
	45 gew.%ige wäßrige KOH	[g]	43,4	83,9	23
	KOH/reaktive H-Atome	[Mol]	0,11	0,2	0,06
15	2. Stufe: Propylenoxid	[g]	4445	4977	4445
	maximaler Druck	[bar]	7	6,5	7
	Hydroxylzahl		40,3	42	40,5
	primäre Hydroxylgruppen	[%]	0	0	0
20	3. Stufe: Ethylenoxid	[g]	723	810	723
	maximaler Druck	[bar]	4	3,5	5
25	hydroxylgruppenhaltige Poly- oxypropylen-polyoxyethylen- ether				
	Hydroxylzahl		35,9	37	35,6
	primäre Hydroxylgruppen	[%]	80	84	73
	ungesättigte Anteile	[Gew.%]	0,063	0,066	0,057
	Säurezahl		0,01	0,01	0,01
30	Wassergehalt	[Gew.%]	0,01	0,01	0,01
35					

Beispiele 11 bis 12 und Vergleichsbeispiel E

## Allgemeine Herstellungsvorschrift

5 Die hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylenpolyoxyethylen-ether werden nach einem Vielstufenverfahren hergestellt.

Die Anzahl der Stufen hängt unter anderem davon ab in wieviel Teilmengen die Katalysatormenge unterteilt und der Reaktionsmischung einverleibt wird. Die letzte Katalysator-

10 zugabe erfolgt vorzugsweise unmittelbar vor der Nachpolymerisation mit Ethylenoxid, d.h. nach 100 %igem Umsatz der gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide und Ethylenoxid.

15

Die Herstellung des Alkoholats in der 1. Stufe erfolgt analog den Angaben der Beispiele 1 bis 8. Nach jeder Katalysatorzugabe wird das Wasser unter verminderter Druck bei 130°C in 2 Stunden abgetrennt.

20

Die verwendeten Ausgangskomponenten und deren Mengen sowie die Kenndaten der erhaltenen Polyoxypropylen-polyoxyethylenether sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

25

30

35

0047371

BASF Aktiengesellschaft

- 17 -

O.Z. 0050/034606

Tabelle 3

	Beispiele Ausgangskom- ponenten Reaktionsbedingungen	Vergleichsbei- spiel	11	12	E
5	1. Stufe: Starter: Propylen- glykol [g]		76,1	76,1	76,1
10	45 gew.%ige wässrige KOH [g]		17,4	17,4	17,4
15	KOH/reaktive H-Atome [Mol]		0,07	0,07	0,07
20	2. Stufe: Propylenoxid [g]		1195	1195	1195
25	Hydroxylzahl		102	101	103
30	3. Stufe: 45 gew.%ige wässrige KOH [g]		20,7	10,35	-
35	KOH/reaktive H-Atome [Mol]		0,083	0,041	-
40	4. Stufe: Propylenoxid [g]		1195	600	1195
45	Ethylenoxid [g]		-	595	-
50	Hydroxylzahl		54	52	53
55	5. Stufe: 45 gew.%ige wässrige KOH [g]		-	10,35	-
60	KOH/reaktive H-Atome [Mol]		-	0,041	-
65	6. Stufe: Propylenoxid [g]		1195	1195	1195
70	7. Stufe: 45 gew.%ige wässrige KOH [g]		10,35	10,35	-
75	KOH/reaktive H-Atome [Mol]		0,041	0,041	-
80	Hydroxylzahl		36,2	34,2	35
85	primärer Hydroxylgruppen [%]		0	0	0
90	8. Stufe: Ethylenoxid [g]		920	920	920
95	maximaler Druck [bar]		4,5	4,0	5,0
100	hydroxylgruppenhaltige Poly- oxypropylen-polyoxyethylen- ether				
105	Hydroxylzahl		28,5	27,5	28
110	primäre Hydroxylgruppen [%]		>95	>95	81
115	Jodzahl		1,55	1,51	1,35
120	ungesättigte Anteile [Gew.%]		0,055	0,050	0,057
125	Säurezahl		0,01	0,01	0,01
130	Wassergehalt [Gew.%]		0,03	0,02	0,02

M

Beispiel 13 und Vergleichsbeispiel F

Man verfährt analog den Angaben der Beispiele 1 bis 8.

5 Die verwendeten Ausgangskomponenten und deren Mengen sowie die Kenndaten der erhaltenen hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

Tabelle 4

	Ausgangskomponenten	Beispiel 13	Vergleichs- beispiel F
5	Reaktionsbedingungen		
	1. Stufe: Starter:		
	Propylenglykol [g]	76,09	76,09
	45 gew.%ige KOH [g]	9,5	9,5
10	KOH/reaktive H-Atome [Mol]	0,038	0,038
	2. Stufe: Propylenoxid [g]	1690	1690
	max. Druck [bar]	5,4	5,5
	Hydroxylzahl	63	64
	3. Stufe: 45 gew.%ige wässrige KOH [g]	63,3	-
15	KOH/reaktive H-Atome [Mol]	0,25	-
	4. Stufe: Ethylenoxid [g]	370	371
	Ethoxilierungsgrad (unter Berücksichtigung der unge- sättigten Anteile)	4,25	4,25
20	max. Druck [bar]	4,0	3,8
	hydroxylgruppenhaltige Polyoxyalkylenpolyoxy- ethylenether:		
	Hydroxylzahl	52	52,5
	primäre Hydroxylgruppen [%]	87	70
25	ungesättigte Anteile [Gew.%]	0,02	0,02
	Säurezahl	< 0,01	< 0,01
	Wassergehalt [Gew.%]	0,02	0,03

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethern mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen durch Polymerisation von gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid an mindestens ein Startermolekül mit mindestens einem Zerewitinoff aktiven Wasserstoffatom in Gegenwart von basischen Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid mit zu Beginn der Reaktion 0,01 bis 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls polymerisiert,
  - b) danach mit fortschreitender Polymerisation die Katalysatormenge gegebenenfalls erhöht mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls 0,10 bis 1,0 Mol basischer Katalysator im Reaktionsgemisch vorliegen,
  - c) gegebenenfalls zu Ende polymerisiert und
  - d) das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid mit zu Beginn der

Reaktion 0,01 bis 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls bis zu einem Umsatz von ungefähr 20 bis 100 % polymerisiert

5       b) danach die Katalysatormenge gegebenenfalls erhöht mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent Zerewitinoff aktives Wasserstoffatom des Startermoleküls 0,10 bis 1 Mol basischer Katalysator im Reaktionsgemisch vorliegen

10      c) gegebenenfalls zu Ende polymerisiert und  
d) das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert

15      3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid mit 0,10 bis 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls polymerisiert und ohne zusätzliche Erhöhung der Katalysatormenge das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert.

20      4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nach einem Umsatz von ungefähr 20 % die Katalysatormenge stufenweise oder in einem Schritt erhöht, gegebenenfalls zu Ende polymerisiert und das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bis zu einem Umsatz von ungefähr 100 % polymerisiert, die nicht umgesetzten gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid abtrennt,

10 danach die Katalysatormenge gegebenenfalls in einem Schritt erhöht mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls 0,10 bis 1 Mol basischer Katalysator vorliegen und

15 das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert.

20 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Polyetherole mit 3 bis 15 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert.

25 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Startermoleküle 2 bis 8 Zerewitinoff aktive Wasserstoffatome gebunden enthalten.

30 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als basische Katalysatoren Alkalihydroxide verwendet werden.

35 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalihydroxide Natrium- oder Kaliumhydroxid verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als gegebenenfalls substituiertes Alkylenoxid 1,2-Propylenoxid verwendet wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - A - 1 569 055 (JEFFERSON) * Ansprüche; Seite 9, Absatz 1 * -- FR - A - 1 413 774 (I.C.I.) * Zusammenfassung * -- CH - A - 361 135 (WYANDOTTE) * Ansprüche; Seite 2, Zeilen 37-40 * --	1-10	C 08 G 65/26 18/48
P	US - A - 4 273 913 (L.L. WOOD) * Ansprüche * -----	1	C 08 G 65/26 65/28 18/48
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
<input checked="" type="checkbox"/> X: von besonderer Bedeutung <input type="checkbox"/> A: technologischer Hintergrund <input type="checkbox"/> O: nichtschriftliche Offenbarung <input type="checkbox"/> P: Zwischenliteratur <input type="checkbox"/> T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze <input type="checkbox"/> E: kollidierende Anmeldung <input type="checkbox"/> D: in der Anmeldung angeführtes Dokument <input type="checkbox"/> L: aus andern Gründen angeführtes Dokument <input type="checkbox"/> &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	04-12-1981	DERAEDT	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**